

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—72196

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 25 D 3/58

識別記号

庁内整理番号  
7602—4K

⑭ 公開 昭和56年(1981)6月16日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 光沢銅—スズ合金メッキ浴

⑯ 発明者 笹井章三

茨木市春日5丁目2—44

⑰ 特 願 昭54—150530

⑰ 出 願 人 清水商事株式会社

⑱ 出 願 昭54(1979)11月19日

大阪市東成区東小橋1丁目9番

⑲ 発 明 者 清水芳次

18号

東大阪市出雲井本町3—17

⑳ 代 理 人 弁理士 三枝英二 外2名

明 細 書

0.1 ~ 10 g / l

発明の名称 光沢銅—スズ合金メッキ浴

を含有することを特徴とする光沢銅—スズ合金メッキ浴。

特許請求の範囲

① 1) 銅塩(銅として) 1 ~ 30 g / l、

② タングステン、モリブデン、アンチモン、タリウム、コバルト、インジウム、水銀、セレン、鉄、亜鉛、銀、ニッケルのオキシ酸塩の少なくとも1種を添加したことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光沢銅—スズ合金メッキ浴。

2) 第1スズ塩(スズとして)

5 ~ 40 g / l、

3) ピロリン酸アルカリ金属塩

100 ~ 500 g / l、

4) ポリビニルアルコールおよびその誘導体

からなる群から選ばれた水溶性ポリマーの

少なくとも1種 0.01 ~ 1.0 g / l、

5) アルデヒド化合物の少なくとも1種

0.1 ~ 5 g / l

および

6) キレート剤の少なくとも1種

発明の詳細な説明

本発明は光沢銅—スズ合金メッキ浴に関し、更に詳しくはシアニ化物を含まないピロリン酸系光沢銅—スズ合金メッキ浴に関する。

従来より銅—スズ合金メッキ浴に関しては多種類に及ぶ文献、特許類が報告され、1部工業的にいわゆるブロンズメッキあるいはスベキウムメ

ツキとして実用化されつつあるものもある。例えば、代表的な基本浴組成として青化銅-スズ酸アルカリ水溶液が多く用いられ、またメツキ浴に添加される光沢剤として有機酸類、アミン類、界面活性剤、イオウ含有複素環化合物等の他、可溶性チオシアン酸塩類（特開昭52-96936）、ベンゼンスルホン酸塩類の誘導体（特公昭49-11292）等が知られている。斯くの如く、用いられる光沢剤は種々異なつていても、基本となるメツキ浴はシアン化物を含むものである。これらの浴によつて得られるメツキは、一部を除き半光沢ないしは無光沢状のものであり、又いずれの浴もシアン化物を含有するということが、銅-スズ合金メツキの普及を遅らせている原因である。特に最近の公害規制の益々きびしさを増す環境下

- 3 -

題をも解決し光沢ある銅-スズ合金メツキが広範囲の銅-スズ合金組成にわたつて得られることを見出し本発明を完成するに至つた。

本発明は、

- 1) 銅塩（銅として） 1 ~ 30 g / l、
- 2) 第1スズ塩（スズとして） 5 ~ 40 g / l、
- 3) ピロリン酸アルカリ金属塩  
100 ~ 500 g / l、
- 4) ポリビニルアルコールおよびその誘導体からなる群から選ばれた水溶性ポリマーの少なくとも1種  
0.01 ~ 0.5 g / l、
- 5) アルデヒド化合物 0.1 ~ 5 g / l  
および
- 6) キレート剤 0.1 ~ 10 g / l

を含有することを特徴とする光沢銅-スズ合金メ

- 5 -

特開昭56-72196(2)

に於て、シアン化物を含有しない銅-スズ合金メツキ浴の開発が望まれるところである。然しながら、銅とスズとの析出電極電位は大きく隔たつており、シアン化物含有メツキ浴では銅とスズとの共析が可能であるが、シアン化物以外には銅とスズとを共析させるに十分な程度に電位の接近を可能ならしめるものは未だ見出されていない。

本発明者らは、銅-スズ合金メツキの優れた硬度、耐食性並びに銅-スズの含有比の変化に伴なりブロンズないし銀白色の美麗な外観による装飾品用メツキとしての優れた価値に着目し、シアン化物を含有しない銅-スズ合金メツキ浴に関し長期にわたり鋭意研究を続けた結果、シアン化物を含まないピロリン酸系銅-スズ基本浴に特定の配合剤を含有せしめることにより、前記の電位の間

- 4 -

ツキ浴に係る。

即ち、本発明に係る銅-スズ合金メツキ浴は銅塩及び第1スズ塩を含有し、ピロリン酸アルカリ金属塩を基本錯化剤として含有する基本メツキ浴に上記の如きポリビニルアルコール及びその誘導体、アルデヒド化合物及びキレート剤を配合してなるものである。

ピロリン酸系メツキ浴に関してはラマ チャー（*Rama Char*）らによりすでに報告されている〔*Plating* 48 87, 1961〕。然しながら、この浴は熱的に不安定であり浴の加温状態で、金属分の沈殿を生ずる。即ち浴中の2価のスズは浴中に共存する銅による触媒効果を受け、ピロリン酸イオンとの塩を形成しピロリン酸スズとして沈殿するのである。またスズ源としてピロリン酸スズ

- 6 -

を用いた場合にも同様にして銅の干渉を受けピロリン酸スズのままで沈降する。この様に浴が不安定であるため、常に一定の光沢銅-スズ合金メッキを得ることが出来ないというのが従来のピロリン酸系浴の有する問題点であつた。本発明は斯かる従来のピロリン酸系浴の問題を解消し得たのである。

本発明における銅-スズ合金メッキ基本浴は、銅塩を銅分として1~30g/l、第1スズ塩をスズ分として5~40g/l及びピロリン酸アルカリ金属塩を100~500g/l含有する。銅塩としては硫酸銅、硝酸銅、ピロリン酸銅、酸化銅等、一般に銅メッキ浴に配合される銅塩はいずれも用いられる。

第一スズ塩としては、塩化第一スズ、硫酸第一

- 7 -

下させることができる。

上記の如きピロリン酸系銅-スズ合金メッキ基本浴は不安定であり、また得られるメッキは合金組成が極端に偏つたものとなり、十分な合金化が得られない。

本発明の光沢銅-スズ合金メッキ浴は斯かる銅-スズ合金メッキ基本浴に、前記の如く、ポリビニルアルコールおよびその誘導体からなる群から選ばれた水溶性ポリマーの少なくとも1種、アルデヒド化合物およびキレート剤を必須成分としてそれぞれ特定の割合で含有せしめてなるものであり、これら3種の成分の相乗的效果により均一な光沢に優れた銅-スズ合金メッキが、所望の金属バランス比に於て得られ、これら3成分の1つを欠いても斯かる優れた効果は得られない。

- 9 -

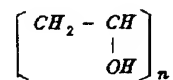
スズ、ピロリン酸第一スズ塩等、一般にスズメッキ浴に配合されるものであればいずれも用いられる。

銅塩及びスズ塩の浴濃度は上記の範囲で適宜選び得るが、これらの金属塩の濃度はメッキの合金組成比に大きく関連し、傾向として浴に多く含有する金属はメッキ中にも多く含まれる。本発明で好ましい金属バランスは赤色外観をもつメッキが得られる浴における重量濃度比で銅：スズ=1：1であり、一方銀白色の外観のメッキが得られる浴における銅：スズ=1：3である。

本発明メッキ浴に用いるピロリン酸アルカリ金属塩は金属塩をピロリン酸錯塩として溶解させる作用を有し、金属塩濃度が小さいときはピロリン酸アルカリ金属塩の濃度を上記の濃度範囲内で低

- 8 -

本発明に用いられる水溶性ポリマーは、次の構造式



(但し、 $n$ は300~2500)

を有するポリビニルアルコールおよびその完全ケン化物及び部分ケン化物であり、完全ケン化物あるいは部分ケン化物のケン化度を問わず用いられる。斯かる水溶性ポリマーの添加によりメッキ浴中の銅とスズの析出電位の調整効果が得られるものと思考される。その添加量はポリビニルアルコールの重合度( $n$ )により異なるが、一般に0.01~1g/lの範囲であり $n=500$ の場合に0.01~0.5g/l、 $n=300$ の場合には0.05~1g/lの範囲が好ましい。上記の各上限値以上の

- 10 -

添加量では浴が懸濁状態となり過剰のポリビニルアルコールがメッキ面に付着し、メッキを阻害する。一般に重合度と添加量とは反比例の関係にあり粘度過大によるメッキ面への付着とメッキの不均一化のため重合度は低い方が好ましい。

次に本発明の浴に添加するアルデヒド化合物はメッキに光沢を付与する効果を有する。基本浴に上記の水溶性ポリマーのみを添加したメッキ浴からは銅-スズ合金メッキは得られるが光沢が得られる電流密度範囲が限られ光沢むらが生ずる。然しながら該水溶性ポリマーと共にアルデヒド化合物を含有せしめることにより光沢範囲の拡大効果が認められ、広い電流密度範囲にわたって光輝あるメッキが得られる。

ここに用いられるアルデヒド化合物としては、

- 11 -

ン、ヒスチジン、アラニン、グリシン、アルギニン、リジン、プロリン等のアミノ酸又はそのナトリウム塩及びカリウム塩が代表例として挙げられる。これらのキレート剤はメッキ浴の安定化に有効であり、前述の如きピロリン酸スズ塩の生成を阻止し、浴中で安定なピロリン酸銅-スズ錯体の形成を促す効果を有する。従つて急激な加熱によつても沈殿を生ずることなく安定にメッキ操作が行なわれる。最も好ましい効果の認められるキレート剤の添加量は0.1~10 g/lであり、10 g/lより過剰に添加すると所望の合金組成が得られず、また0.1 g/l未満の添加量では浴の安定化の効果が認められない。

本発明の銅-スズ合金メッキ浴には上記の必須成分に加えて公知の無機系金属化合物を光沢剤と

- 13 -

1) ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキサープロピオンアルデヒド、グリオキサーアルドール、スクシンジアルデヒド、カブロンアルデヒド等の脂肪族アルデヒド及び2) ベンズアルデヒド、p-トルアルデヒド、桂皮アルデヒド、サリチルアルデヒド、アニスアルデヒド、ペラトルムアルデヒド、バニリンアルデヒド、ピペロナル等の芳香族アルデヒドが具体例として挙げられる。アルデヒド化合物の添加量は0.1~5 g/lが好ましく、0.1 g/l以下では光沢向上効果は認められず、又5 g/lを超える添加量では光沢が失なわれ、メッキ品の外観を損ない又メッキを脆くする。

本発明に用いるキレート化剤としては、EDTA、DDTA、ロツセル塩及びグルタミン酸、グルタミ

- 12 -

して添加することができ、これによりメッキの光沢と硬度、耐摩耗性等の物性の更に一層の向上が認められる。これらの光沢剤は金属の種類により添加量は異なるが一般に0.01~7 g/lの範囲で効果が認められ、0.5~2.0 g/lの範囲が特に好ましい。無機系金属化合物の具体例としてはタングステン、モリブデン、アンチモン、タリウム、コバルト、インジウム、水銀、セレン、鉄、亜鉛、銀、ニッケル等のオキシ酸塩が挙げられる。例えばタングステン酸塩の場合1.0 g/l添加により耐食性、硬度の向上が認められるが、7.0 g/lを超えると粗雑な無光沢メッキとなる。

本発明に係る光沢銅-スズ合金メッキ浴によりメッキを実施する場合、一般に電流密度0.1~5.0 A/dm<sup>2</sup>、浴温40~70℃、pH 7.0~9.0

- 14 -

の条件下、無攪拌あるいは機械的攪拌により行なわれる。メッキ浴中の銅：スズの比率が75～95：25～5の場合にはブロンズ色のメッキ（斯かる組成の浴をブロンズ浴、得られるメッキをブロンズメッキという）が得られ、また銅：スズの比率が50～75：50～25の場合には銀白色のメッキ（斯かる組成の浴をスペキウム浴、得られるメッキをスペキウムメッキという）が得られ、いずれの場合にも均一な優れた光沢と硬度、耐食性等の物性を有するメッキが得られる。

メッキを実施する場合に、空気による2価のスズの酸化を防止するため攪拌はしないかあるいは機械的攪拌を行ない、空気攪拌は行なわない。酸化により4価のスズがメッキ浴中に蓄積されるとメッキ面にくもりを生じ、またスズ塩として沈殿

を生ずるからである。

陽極材料としては、銅-スズ合金板あるいは不溶性陽極を使用することができる。合金板の場合ブロンズ浴にはスズの含有量25%以下のものを、スペキウム浴にはスズ含有量25%以上のものを使用する。メッキ浴温は上記の如く40～70℃に保つのが好ましく、40℃より低い温度では十分な合金化が得られず、また70℃より高い温度ではメッキ自体の表面色調がやや黒味を増す傾向がある。

本発明メッキ浴により上記の条件下で得られるメッキは研磨仕上げの必要もなく、浴の安定化による均一な光沢メッキが得られる。

メッキ作業面に於てもシアン化物を一切含まないため取扱いが容易であり且つ安全である。また

- 15 -

- 16 -

環境面に於てもシアン化物の規制に触れることなく低公害化が達成され工業的に本発明メッキ浴は極めて有利に使用される。

以下実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

常法により脱脂、酸洗前処理を施し、研磨した真鍮板に、下記の浴組成及びメッキ条件によりメッキを行なった。

#### 実施例 1

##### 浴 組 成

ピロリン酸第1スズ	1.0 g / l
硫酸銅	4.0 g / l
ピロリン酸カリウム	22.0 g / l
ゴーセノールNL-23 （日本合成化学社製品ポリピニル アルコール完全ケン化物）	0.05 g / l

- 17 -

アルドール	1.0 g / l
ロツセル塩	0.5 g / l

##### メッキ条件

浴 pH	7.5
浴 温	70℃
電流密度	1 A / dm <sup>2</sup>
陽 極	合金板（スズ15%含有）
攪 拌	無攪拌

#### 実施例 2

##### 浴 組 成

塩化第1スズ	5 g / l
ピロリン酸銅	2.5 g / l
ピロリン酸ナトリウム	16.0 g / l
タングステン酸ソーダ	0.8 g / l

- 18 -

ポリビニルアルコール 0.08 g / l  
(クラレ社製品：  
PVA-204)

ゴーセノールGL-05 0.02 g / l  
(日本合成化学社製品ポリビニル  
アルコール部分ケン化物)

EDTA 2.0 g / l

クリオキサル 2.5 g / l

メツキ条件

グリシン 0.8 g / l

浴 pH 7.5

メツキ条件

浴 温 70℃

浴 pH 8.0

電流密度 1 A / dm<sup>2</sup>

浴 温 60℃

陽 極 合金板 (スズ15%)

電流密度 0.5 A / dm<sup>2</sup>

攪 拌 無攪拌

陽 極 不溶性陽極

実施例 3

攪 拌 機械攪拌

浴 組 成

実施例 4

硫酸第1スズ 50 g / l

浴 組 成

酸化第2銅 13 g / l

塩化第1スズ 15 g / l

ピロリン酸カリウム 400 g / l

ピロリン酸銅 2 g / l

モリブデン酸アンモン 2.0 g / l

ピロリン酸ナトリウム 100 g / l

- 19 -

- 20 -

リン酸-マクネシウム 1.0 g / l

モリブデン酸アンモン 4.0 g / l

ゴーセノールGL-05 0.3 g / l

PVA-204 0.1 g / l

アニスアルデヒド 0.2 g / l

クリオキサル 1.5 g / l

EDTA 0.5 g / l

ロツセル塩 1.5 g / l

メツキ条件

メツキ条件

浴 pH 8.0

浴 pH 7.0

浴 温 45℃

浴 温 55℃

電流密度 3 A / dm<sup>2</sup>

電流密度 0.5 A / dm<sup>2</sup>

陽 極 不溶性陽極

陽 極 合金板 (スズ40%)

攪 拌 機械攪拌

攪 拌 無攪拌

実施例 5

上記の各実施例により得られたメツキの特性を

浴 組 成

下表に示す。

硫酸第1スズ 85 g / l

硫酸銅 20 g / l

ピロリン酸カリウム 550 g / l

- 21 -

- 22 -

実施例	色 調	メツキ合金組成
1	ブロンズ色	スズ 21% 銅 79%
2	ブロンズ色	スズ 13% 銅 87%
3	銀 白 色	スズ 45% 銅 55%
4	銀 白 色	スズ 50% 銅 50%
5	銀 白 色	スズ 39% 銅 61%

( 以 上 )

代理人 弁理士 三 枝 英 二